



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001234029 A**(43) Date of publication of application: **28.08.01**

(51) Int. Cl.

**C08L 61/06**  
**C08G 8/10**  
**C08G 14/073**  
**C08K 5/3477**  
**C08K 5/357**  
**/(C08L 61/06 , C08L 61:34 )**

(21) Application number: **2000047439**(22) Date of filing: **24.02.00**(71) Applicant: **SUMITOMO BAKELITE CO LTD**

(72) Inventor: **OKANUMA MASAOKO**  
**ORIARA TAMOTSU**

(54) **THERMOSETTING RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thermosetting resin composition shortened in curing time and capable of maintaining the properties of the cured product thereof such as mechanical strength.

**SOLUTION:** This thermosetting resin composition essentially comprises (A) a novolak-type phenolic resin, (B) a compound having 3,4-dihydro-2H-1,3- benzoxazine

structure and (C) hexamethylenetetramine; wherein the components A and B account for 80-99.5 wt.% and 0.5-20 wt.% of the total of the components A and B, respectively, the number of 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine rings contained in a total of 100 g of the components A and B is 0.005-0.09, and the compounding amount of the component C is 7-25 pts.wt. based on a total of 100 pts.wt. of the components A and B.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-234029

(P2001-234029A)

(43)公開日 平成13年8月28日(2001.8.28)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 61/06		C 0 8 L 61/06	4 J 0 0 2
C 0 8 G 8/10		C 0 8 G 8/10	4 J 0 3 3
	14/073		14/073
C 0 8 K 5/3477		C 0 8 K 5/3477	
	5/357		5/357

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-47439(P2000-47439)

(22)出願日 平成12年2月24日(2000.2.24)

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 岡沼 雅子

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(72)発明者 織原 保

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 硬化時間を短縮し、且つ強度等の硬化物特性を維持することが可能な熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ノボラック型フェノール樹脂(A)、3,4-ジヒドロ-2H-1,3-ベンゾオキサジン構造を有する化合物(B)及びヘキサメチレンテトラミン(C)を必須成分として含有してなることを特徴とし、前記成分(A)と(B)の合計量に占める(A)の割合が80重量%以上99.5重量%以下、(B)の割合が0.5重量%以上20重量%以下であり、且つ(A)と(B)の合計量100g中に含まれる3,4-ジヒドロ-2H-1,3-ベンゾオキサジン環の数が0.005個以上0.09個以下になる範囲で配合され、成分(C)の配合量が(A)と(B)の合計量100重量部に対して7重量部以上25重量部以下で配合される事を特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

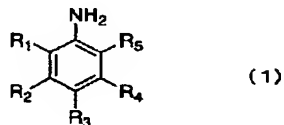
【請求項 1】 ノボラック型フェノール樹脂 (A)、分子内に 3, 4-ジヒドロ-2H-1, 3-ベンゾオキサジン構造を有する化合物 (B) 及びヘキサメチレンテトラミン (C) を必須成分とし、且つ、前記成分 (A) と成分 (B) の合計量に占める成分 (A) の割合が 80 重量%以上 99.5 重量%以下、成分 (B) の割合が 0.5 重量%以上 20 重量%以下であり、且つ成分 (A) と成分 (B) の合計量 100 g 中に含まれる 3, 4-ジヒドロ-2H-1, 3-ベンゾオキサジン環の数が 0.005 個以上 0.09 個以下になる範囲で配合され、成分 (C) の配合量が成分 (A) と成分 (B) の合計量 100 重量部に対して 7 重量部以上 25 重量部以下で配合されることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 ノボラック型フェノール樹脂 (A) が、ホルムアルデヒド類 (F) とフェノール (P) とのモル比 (F/P 比) が 0.4~0.95 で合成される、ランダムノボラック、ハイオルトノボラック又はこれらの混合物であり、かつ該ノボラック型フェノール樹脂中の遊離フェノール量が 10 重量%以下である請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 分子内に 3, 4-ジヒドロ-2H-1, 3-ベンゾオキサジン構造を有する化合物 (B) が、フェノール性水酸基のオルト位の少なくとも一方に水素が結合しているヒドロキシフェニレン基を分子中に 2 個以上有する化合物 (D) と、一級アミンと、ホルムアルデヒドとを、該化合物 (D) のフェノール性水酸基 1 モルに対して一級アミンを 0.5 モル以上 1.0 モル以下、及びホルムアルデヒドを一級アミン 1 モル当たり 2 モルの割合で反応させることにより合成されたものである請求項 1 又は請求項 2 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】 一級アミンが、式 (1) で表される芳香族アミンである請求項 1、請求項 2、又は請求項 3 記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【化 1】



(式中、R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>は、水素又は炭素数 10 個以下のアルキル基を表す。)

【請求項 5】 一級アミンが、炭素数 10 個以下の脂肪族アミンである請求項 1、請求項 2、又は請求項 3 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】 一級アミンが、炭素数 10 個以下の脂環式アミンである請求項 1、請求項 2、又は請求項 3 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】 化合物 (D) がビスフェノール A である請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5、

又は請求項 6 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】 化合物 (D) がビスフェノール F 単独、またはビスフェノール F 位置異性体の混合物である請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5、又は請求項 6 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】 化合物 (D) が数平均分子量 800 以下のフェノールホルムアルデヒド樹脂である請求項 1、請求項 2、請求項 3、請求項 4、請求項 5、又は請求項 6 記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、速硬化性に極めて優れ、成形材料用途に有用な熱硬化性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】フェノール樹脂成形材料は、耐熱性、耐久性、電気及び機械的性能に優れることから、自動車部品、電子・電機部品、あるいは厨房部品などに幅広く利用されている。これらの成形材料を成形する際の成形時間は、生産コストに大きな影響を及ぼす。すなわち硬化時間を従来品と比較し短縮できれば、成形工程のサイクル化が達成され、また作業性を向上させることで、更に生産性を高めることが可能である。

【0003】これまでにフェノールノボラック樹脂成形材料の硬化時間を短縮するために、フェノールノボラック樹脂とヘキサメチレンテトラミンからなる樹脂組成物の様々な改良がなされてきた。たとえば、フタル酸、安息香酸、及びサリチル酸等の各種カルボン酸、パラトルエンスルホン酸、及びベンゼンスルホン酸等の各種スルホン酸等の酸性物質を樹脂組成物に混合する方法、前述の酸性物質と塩基性物質の複合塩を樹脂組成物に混合する方法、又は通常のランダムノボラックの代わりにハイオルトノボラックを使用する、もしくは併用する方法が挙げられる。これらの方法を用いることにより、ある程度の硬化時間の短縮が達成されるが、硬化物の強度が低下する、加熱時に前記酸性物質より発生するガスが放出されることにより、金型の汚染や作業環境に影響を及ぼす等の欠点があった。

【0004】一方、3, 4-ジヒドロ-2H-1, 3-ベンゾオキサジン構造を有する化合物は、フェノール化合物と開環反応によって結合することが知られており (J. Am. Chem. Soc., 3423(1965))、硬化時間短縮を目的とした添加剤と異なり、加熱硬化時にガスが放出されないことが知られている。

【0005】また、特開平 9-272786 号公報において、ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂とノボラック型フェノール樹脂からなる熱硬化樹脂性組成物が開示されており、ヘキサメチレンテトラミンを少量添加する事で、この組成物が迅速に硬化することが示されているが、その硬化特性は、満足できるものでは

なかった。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の速硬化技術の欠点を解決すべく鋭意検討されたもので、強度等の硬化物特性を低下させることなく、成形時の硬化時間を短縮できる熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ノボラック型フェノール樹脂と分子内に3, 4-ジヒドロ-2H-1, 3-ベンゾオキサジン構造を有する化合物及びヘキサメチレンテトラミンを必須成分とすることによって、強度等の硬化物特性を損なわずに、硬化時間を短縮することを可能とした熱硬化性樹脂組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、

(1) ノボラック型フェノール樹脂(A)、分子内に3, 4-ジヒドロ-2H-1, 3-ベンゾオキサジン構造を有する化合物(B)及びヘキサメチレンテトラミン(C)を必須成分とし、且つ、前記成分(A)と成分(B)の合計量に占める成分(A)の割合が80重量%以上99.5重量%以下、成分(B)の割合が0.5重量%以上20重量%以下であり、且つ成分(A)と成分(B)の合計量100g中に含まれる3, 4-ジヒドロ-2H-1, 3-ベンゾオキサジン環の数が0.005個以上0.09個以下になる範囲で配合され、成分(C)の配合量が成分(A)と成分(B)の合計量100重量部に対して7重量部以上25重量部以下で配合されることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物、

【0009】(2) ノボラック型フェノール樹脂(A)が、ホルムアルデヒド類(F)とフェノール(P)とのモル比(F/P比)が0.4~0.95で合成される、ランダムノボラック、ハイオルトノボラック又はこれらの混合物であり、かつ該ノボラック型フェノール樹脂中の遊離フェノール量が10重量%以下である(1)項記載の熱硬化性樹脂組成物、

【0010】(3) 分子内に3, 4-ジヒドロ-2H-1, 3-ベンゾオキサジン構造を有する化合物(B)が、フェノール性水酸基のオルト位の少なくとも一方に水素が結合しているヒドロキシフェニレン基を分子中に2個以上有する化合物(D)と、一級アミンと、ホルムアルデヒドとを、該化合物(D)のフェノール性水酸基1モルに対して1級アミンを0.5モル以上1.0モル以下、及びホルムアルデヒドを一級アミン1モル当たり2モルの割合で反応させることにより合成されたものである(1)項又は(2)項記載の熱硬化性樹脂組成物、

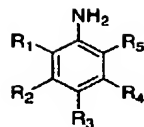
【0011】(4) 一級アミンが、式(1)で表される芳香族アミンである(1)項、(2)項、又は(3)項記載の熱硬化性樹脂組成物、

(3)

特開2001-234029

4

#### 【化2】



(1)

(式中、R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>は水素又は炭素数10個以下のアルキル基を表す。)

【0012】(5) 一級アミンが、炭素数10個以下の脂肪族アミンである(1)項、(2)項、又は(3)項記載の熱硬化性樹脂組成物、

【0013】(6) 一級アミンが、炭素数10個以下の脂環式アミンである(1)項、(2)項、又は(3)項記載の熱硬化性樹脂組成物、

【0014】(7) 化合物(D)が、ビスフェノールAである(1)項、(2)項、(3)項、(4)項、(5)項、又は(6)項記載の熱硬化性樹脂組成物、

【0015】(8) 化合物(D)が、ビスフェノールF単独、またはビスフェノールF位置異性体の混合物である(1)項、(2)項、(3)項、(4)項、(5)項、又は(6)項記載の熱硬化性樹脂組成物、

【0016】(9) 化合物(D)が、数平均分子量800以下のフェノールホルムアルデヒド樹脂である(1)項、(2)項、(3)項、(4)項、(5)項、又は(6)項記載の熱硬化性樹脂組成物、である。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】本発明で用いるノボラック型フェノール樹脂(成分(A))は、フェノールとホルムアルデヒドとを、酸性から中性の領域で反応させて得られるものである。また、このノボラック型フェノール樹脂は、硬化性、耐熱性、或いは可とう性付与等の目的で変性されたものでも良い。

【0018】このような変性剤としては、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール及びニルフェノール等のアルキルフェノール類、さらにカテコール、レゾルシノール、及びヒドロキノン等の多価フェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノール等の多核フェノール類、トルエン、キシレン及びメシレン等の芳香族炭化水素、桐油及び亜麻仁油等の乾性油、ジシクロペンタジエン等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を組み合わせても良い。

【0019】また、成分(A)において、変性剤として挙げたフェノール化合物を含むフェノール類(P)と反応させるホルムアルデヒド(F)の仕込みモル比(F/P)は0.4~0.95が望ましく、更に望ましくは0.65~0.9で有り、ランダムノボラック、ハイオルトノボラック、またはこれらの混合物のいずれでも良く、樹脂中の遊離フェノール量は、10重量%以下が望ましい。

【0020】本発明で用いる分子内に3, 4-ジヒドロ

ー2H-1, 3-ベンゾオキサジン構造を有する化合物(成分(B))は、3, 4-ジヒドロ-2H-1, 3-ベンゾオキサジン構造を有する化合物であれば、特に限定されるものではなく、より好ましくは、フェノール性水酸基のオルト位の少なくとも一方に水素が結合しているヒドロキシフェニレン基を分子中に2個以上有する化合物と、一級アミンと、ホルムアルデヒドとを該化合物のフェノール性水酸基1モルに対して1級アミンを0.5モル以上1.0モル以下、及びホルムアルデヒドを一級アミン1モル当たり2モルの割合で用いて反応させることにより合成される。

【0021】本発明で用いる成分(B)は、フェノール性水酸基を有する化合物と、一級アミン、及びホルムアルデヒドとを上記の当量比で、溶媒中又は無溶媒で、70℃以上130℃以下で反応させることによって高収率で得られるが、高純度で目的とする化合物を得るために、各原料化合物の仕込み当量比を、0.5当量以下の範囲で調節したり、反応後の粗生成物を塩基性、中性もしくは酸性の溶液で洗浄したり、蒸留あるいは再結晶等の一般的な手段で精製することは全く差し支えない。

【0022】成分(B)を合成するのに用いられる、フェノール性水酸基を有する化合物としては、フェノールをはじめとして、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール及びノニルフェノール等のアルキルフェノール類、メトキシフェノール、及びエトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びその位置異性体、ビスフェノールS等の2価フェノール類、フェノールホルムアルデヒド樹脂類が挙げられ、好ましくは、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びその位置異性体等、数平均分子量800以下のフェノールホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。

【0023】また、ホルムアルデヒド源としては、パラホルム、ホルマリン水溶液、あるいはトリオキサン等が挙げられる。

【0024】一級アミン化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン等の炭素数が10個以下の脂肪族アミン、シクロヘキシルアミン等の炭素数が10個以下の脂環式アミン、アニリン、トルイジン等の式(1)で表される芳香族アミン類等が好ましく用いられる。特に好ましくは、メチルアミン、シクロヘキシルアミン、又はアニリンが用いられる。

【0025】本発明の樹脂組成物における成分(B)の配合割合は、成分(A)と成分(B)の合計量に占める成分(A)の割合が80重量%以上99.5重量%以下、成分(B)の割合が0.5重量%以上20重量%以下であり、且つ成分(A)と成分(B)の合計量100g中に含まれる3, 4-ジヒドロ-2H-1, 3-ベンゾオキサジン環の数が、0.005個以上0.09個以

下になる範囲で配合される。特に、本発明の樹脂組成物においては、成分(A)と成分(B)の合計量に対する成分(B)の配合量が、0.5重量%以上5重量%未満の配合量でも、本発明の目的を達するに十分な効果が得られることが特徴である。これより少ないと硬化時間の短縮効果が十分発揮されず、また、これより多いと硬化作用が多すぎ、樹脂組成物製造時に、組成物が部分的にゲルする等の問題が生じ、結果として、硬化物の強度低下等を導くため望ましくない。成分(B)は、1種類で用いても良いが、用途に応じて2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

【0026】本発明で用いるヘキサメチレンテトラミン(成分(C))は、通常、粉末状で用いられ、成分(A)と成分(B)との合計量100重量部に対して、7~25重量部が配合される。成分(C)の配合量が、これより少ないと架橋点が少なくなるため、硬化物の強度が低下する等の問題が生じることがある。これより多いと、成分(C)の分解によるガス発生量が多くなる、また、反応しきれない過剰量の成分(C)が樹脂組成物の硬化物中に残存し、硬化物特性を低下させる等の問題を生じ、望ましくない。

【0027】本発明の熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じて充填材として、有機充填材、無機充填材、離型剤、着色剤等を配合することができる。有機又は無機充填材としては、木粉、パルプ粉、各種繊維物粉砕物、熱硬化性樹脂硬化物・成形品の粉砕品などの有機質粉末、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、ガラス、タルク、クレー、マイカ、炭酸カルシウム、カーボン等の無機質粉末、ガラス繊維、カーボン繊維などの無機質繊維などが挙げられる。これら充填材は1種または2種以上用いることができる。

【0028】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、前記各成分を一般的な方法で混合し、熱ロールあるいはニーダーなどの公知の技術によって混練して製造できる。

【0029】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、耐熱性、耐久性、電気及び機械的性能を必要とする、自動車部品、電子・電気部品、あるいは厨房部品などの成形材料に用いることができる。

#### 【0030】

【実施例】以下に本発明を説明するために実施例を示すが、これによって本発明を限定するものではない。

【0031】まず、実施例に使用した成分(B)の合成例を示す。

(合成例1) 攪拌羽根、ジムロート冷却管、温度計を備えた300mlのセパラブルフラスコに、88%パラホルム27g(0.8mol)、o-トルイジン43g(0.4mol)、ビスフェノールA46g(0.2mol)、及び1, 4-ジオキサン50mlを仕込み、攪拌しながら、80℃になるまで徐々に昇温し、80℃で5時間反応させた。反応後の溶液に、トルエン1000

mlを加え、分液ロートを用いて、1000mlのイオン交換水で2回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで水分を除去した後、減圧下でトルエンを留去する事によって、化合物(a)を得た。<sup>1</sup>H-NMRを用いた分析で、この化合物1g中に含まれる3,4-ジヒドロ-2H-1,3-ベンゾオキサジン環は、 $3.9 \times 10^{-3}$ 個であった。

【0032】(合成例2) 攪拌羽根、ジムロート冷却管、温度計を備えた300mlのセパラブルフラスコに、ビスフェノールF40g(0.2mol)、アニリン37g(0.4mol)、37%ホルマリン水溶液65g(0.8mol)、及びトルエン50mlを仕込み、攪拌しながら、徐々に昇温し、80℃で4時間反応させた。その後、反応系中の水とトルエンを、100℃を越えないように減圧除去する事によって、化合物

(b)を得た。<sup>1</sup>H-NMRを用いた分析で、この化合物1g中に含まれる3,4-ジヒドロ-2H-1,3-ベンゾオキサジン環は、 $3.8 \times 10^{-3}$ 個であった。

【0033】(合成例3) 攪拌羽根、ジムロート冷却管、温度計を備えた300mlのセパラブルフラスコに、37%ホルマリン水溶液62g(0.76g)、p-トルイジン41g(0.38mol)、ノボラック型フェノール樹脂(数平均分子量600, OH当量104)50g、1,4-ジオキサン100mlを仕込み、均一な溶液になるまで、室温で攪拌した。その後、この混合物を攪拌しながら、90℃になるまで、徐々に昇温し、90℃で6時間反応させた。得られた反応混合物に、トルエン1000mlを加えて、分液ロートを用いて、1000mlのイオン交換水で2回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで水分を除去した後、減圧下でトルエンを留去する事によって、化合物(c)を得た。<sup>1</sup>H-NMRを用いた分析で、この化合物1g中に含まれる3,4-ジヒドロ-2H-1,3-ベンゾオキサジン環は、 $3.5 \times 10^{-3}$ 個であった。

【0034】(合成例4) 攪拌羽根、ジムロート冷却管、温度計を備えた300mlのセパラブルフラスコに、37%ホルマリン水溶液65g(0.8mol)、ビスフェノールA46g(0.2mol)、及びジオキサン100mlを仕込み、室温で、均一な溶液になるまで攪拌した。この溶液に、シクロヘキシルアミン40g(0.4mol)をゆっくりと加え、更に室温で1時間攪拌した。その後、徐々に80℃まで昇温し、4時間反応させた。得られた反応溶液に、1000mlのシクロヘキサンを加え、イオン交換水1000mlで2回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。シクロヘキサンを減圧除去する事によって、化合物(d)を得た。<sup>1</sup>H-NMRを用いた分析で、この化合物1g中に含まれる3,4-ジヒドロ-2H-1,3-ベンゾオキサジン環は、 $3.9 \times 10^{-3}$ 個であった。

【0035】(合成例5) 攪拌羽根、ジムロート冷却

管、温度計を備えた300mlのセパラブルフラスコに、37%ホルマリン水溶液65g(0.8mol)、1,4-ジオキサン50mlを仕込み、室温で攪拌する。ここに40%メチルアミン水溶液31g(0.4mol)、引き続きフェノール38g(0.4mol)と1,4-ジオキサン50mlの溶液を、ゆっくりと滴下し、十分に反応するまで、室温で攪拌する。この混合溶液を昇温し、60℃で6時間反応する。反応後の溶液に、n-ヘキサン1000mlを加え、分液ロートを用いて、1000mlのイオン交換水で2回洗浄した、無水硫酸ナトリウムで水分を除去した後、減圧下にてn-ヘキサンを留去する事によって、化合物(e)を得た。<sup>1</sup>H-NMRを用いた分析で、この化合物1g中に含まれる3,4-ジヒドロ-2H-1,3-ベンゾオキサジン環は、 $7.1 \times 10^{-3}$ 個であった。

【0036】次に成分(A)、成分(B)、及び成分(C)を配合し、樹脂組成物を得た後、特性評価を行った、実施例にて各種の特性を測定するために使用した測定方法について、以下に説明する。

#### 1. ゲルタイム測定

150℃に保った熱板上に、1gの試料をのせ、スパチュラで、常時かき混ぜながら、スパチュラを持ち上げても、樹脂組成物が糸を引かなくなるまでの時間を測定した。この時間が短いほど、硬化が速いことを示す。

#### 2. キュラストメーターによる硬化度の測定

170℃に設定したキュラストメーター(株式会社オリエンテック社製、JSRキュラストメーター S.D型)に、実施例で得られた熱硬化性樹脂組成物を5.0g仕込み、硬化速度と最大トルクを測定した。硬化速度は、最大トルクの10%から90%に達するまでの傾きであり、下記式で導かれ、単位は、N・m/sである。  
硬化速度(N・m/s) = (最大トルク(N・m) × 0.9 - 最大トルク(N・m) × 0.1) ÷ (最大トルクの90%のトルク値に達した時間(s) - 最大トルクの10%のトルク値に達した時間(s))

また、最大トルクは、測定温度における弾性を示すパラメータで、値が大きいほど熱時弾性が高い。

#### 3. 曲げ強さ、及び熱時の曲げ強さの測定

樹脂組成物を、トランスファー成形機を用いて、170℃5分の成形で曲げ試験片を作成し、JISK6911に従い、常温での曲げ強さ、及び120℃での曲げ強さを測定した。

【0037】(実施例1) 成分(A)として、F/P=0.82、遊離フェノール5wt%、オルト-パラ比0.75のノボラック型フェノール樹脂(以下ノボラックXと表記する)49g、及びF/P=0.75、遊離フェノール6wt%、オルト-パラ比2.3のノボラック型フェノール樹脂(以下ノボラックYと表記する)49g、成分(B)として、合成例1で得られた化合物(a)を2g、成分(C)として、ヘキサメチレンテ

ラミン20gを配合し、ミキサーでドライブレンドすることによって組成物を得た。この組成物の150℃でのゲルタイムは、43秒であった。またこの組成物に同重量の炭酸カルシウムを、ミキサーでドライブレンドし、これを用いてキュラストメーター測定、及び常温及び120℃での曲げ強さを測定した。得られたキュラストメーター硬化速度は、 $7.40 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m/s}$ 、最大トルクは $7.65 \times 10^4 \text{ N} \cdot \text{m}$ 、常温における曲げ強さは、77MPa、120℃における曲げ強さは、34MPaであった。配合及び結果を表1にまとめた。

【0038】(実施例2) 実施例1において用いたノボラックXの49gを72gに、ノボラックYの49gを24gに、化合物(a)2gを合成例2で得られた化合物(b)4gに、ヘキサメチレンテトラミン20gを15gに代えた以外は、実施例1と同様にして、組成物を得て評価を行った。配合及び結果を表1に示す。

【0039】(実施例3) 実施例1で用いたノボラックX49g及びノボラックY49gをノボラックX85gに、化合物(a)2gを合成例3で得られた化合物

(c)15gに、ヘキサメチレンテトラミンの20gを10gに代えた以外は、実施例1と同様にして、組成物を得て評価を行った。配合及び結果を表1に示す。

【0040】(実施例4) 実施例1で用いたノボラックX49g及びノボラックY49gをノボラックX92.5gに、化合物(a)2gを合成例4で得られた化合物(d)7.5gに、ヘキサメチレンテトラミンの20gを15gに代えた以外は、実施例1と同様にして、組成物を得て評価を行った。配合及び結果を表1に示す。

【0041】(実施例5) 実施例1で用いたノボラックX49g及びノボラックY49gをノボラックX88gに、化合物(a)2gを合成例5で得られた化合物

(e)12gに、ヘキサメチレンテトラミンの20gを10gに代えた以外は、実施例1と同様にして、組成物

を得て評価を行った。配合及び結果を表1に示す。

【0042】(比較例1) ノボラックX100g、ヘキサメチレンテトラミン15gのみを配合し、以下実施例1と同様の方法で、組成物を得て評価を行った。配合及び結果を表1に示す。

【0043】(比較例2) ノボラックXを75g、及びノボラックYを25g、ヘキサメチレンテトラミン15gのみを配合し、以下実施例1と同様の方法で、組成物を得て評価を行った。配合及び結果を表1に示す。

10 【0044】(比較例3) 実施例1で用いたボラックX49g及びノボラックY49gをノボラックX80gに、化合物(a)の2gを20gに、ヘキサメチレンテトラミンの20gを5gに代えた以外は、実施例1と同様にして、組成物を得て評価を行った。配合及び結果を表1に示す。

【0045】(比較例4) 実施例1で用いたボラックX49g及びノボラックY49gをノボラックX75gに、化合物(a)2gを化合物(b)25gに、ヘキサメチレンテトラミンの20gを8gに代えた以外は、実施例1と同様にして、組成物を得て評価を行った。配合及び結果を表1に示す。

20 【0046】(比較例5) 実施例1で用いた化合物(a)をパラトルエンスルホン酸に変えた以外は、実施例1と同様にして、組成物を得て評価を行った。配合及び結果を表1に示す。

【0047】(比較例6) 実施例1で用いたノボラックX49g及びノボラックY49gをノボラックX92.5gに、化合物(a)2gをサリチル酸7.5gに、ヘキサメチレンテトラミンの20gを15gに変えた以外は、実施例1と同様にして、組成物を得て評価を行った。配合及び結果を表1に示す。

30 【0048】

【表1】

表1.

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
配	成分(A)	ノボラックX <sup>1)</sup> (g)	49	72	85	92.5
		ノボラックY <sup>2)</sup> (g)	49	24	0	0
		合計配合量(g)	98	96	85	92.5
合	成分(B)	化合物	化合物(a)	化合物(b)	化合物(c)	化合物(d)
		配合量(g)	2	4	15	7.5
成	成分(C)	ヘキサメチレンテトラミン				
		配合量(g)	20	15	10	10
評	BOZ構造個数 <sup>3)</sup> (個/100g)	0.0078	0.015	0.053	0.029	0.085
	150℃ゲルタイム(秒)	43	48	42	39	33
	キュラストメーター硬化速度(N・m/s)	7.40E+02	1.13E+03	1.07E+03	1.02E+03	1.10E+03
	キュラストメーター最大トルク(N・m)	7.65E+04	6.47E+04	7.35E+04	8.04E+04	6.67E+04
	曲げ強さ(常温・MPa)	77	74	70	76	66
	曲げ強さ(120℃・MPa)	34	28	34	41	31

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
配	成分(A)	ノボラックX <sup>1)</sup> (g)	100	75	80	75	49
		ノボラックY <sup>2)</sup> (g)	0	25	0	0	49
		合計配合量(g)	100	100	80	75	98
合	成分(B)	化合物			化合物(a)	化合物(b)	パラトルエンスルホン酸
		配合量(g)			20	25	2
成	成分(C)	ヘキサメチレンテトラミン					サリチル酸
		配合量(g)	15	15	5	8	20
評	BOZ構造個数 <sup>3)</sup> (個/100g)			0.078	0.099		15
	150℃ゲルタイム(秒)	107	59	32	36	41	35
	キュラストメーター硬化速度(N・m/s)	5.84E+02	8.50E+02	5.23E+02	1.10E+03	6.73E+02	7.88E+02
	キュラストメーター最大トルク(N・m)	7.65E+04	6.28E+04	2.75E+04	5.10E+04	5.39E+04	4.31E+04
	曲げ強さ(常温・MPa)	82	69	48	56	53	58
	曲げ強さ(120℃・MPa)	39	30	12	22	25	20

1) F/P=0.82, 遊離フェノール5wt%, オルトーパラ比 0.75のノボラック型フェノール樹脂

2) F/P=0.75, 遊離フェノール8wt%, オルトーパラ比2.3のノボラック型フェノール樹脂

3) 成分(A)と(B)の合計量100g中の3,4-ジヒドロ-2H-1,3-ベンゾオキサジン環の数

【0049】実施例と従来例である比較例1及び2を比較すると、本発明の樹脂組成物は、大幅に硬化時間の短縮が可能であるとともに、成形物の常温及び120℃での曲げ強さ、キュラストメーターにおける最大トルクはほぼ同等である。比較例4～6ではゲルタイムやキュラストメーター硬化速度は実施例と同等であるが、キュラストメーター最大トルク及び常温、120℃での曲げ強

さが低下していることが分かる。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、強度等の硬化物特性を低下させることなく、成形時の硬化時間を短縮する事が可能な熱硬化性樹脂組成物を得ることができ、これは成形材料等の用途に好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターモート(参考)

//(C 0 8 L 61/06

(C 0 8 L 61/06

61:34)

61:34)

Fターム(参考) 4J002 CC031 CC282 EN046 EU186

EU237 GN00 GQ00

4J033 CA02 CA11 CA12 CA13 CA18

CA19 CA31 CA37 CA42 CB03

FA01 FA02 FA04 FA11 HA07

HA12 HA28 HB01